



TITLE:

方曹達石の化學性質

AUTHOR(S):

原口, 九萬

CITATION:

原口, 九萬. 方曹達石の化學性質. 地球 1930, 14(4): 266-276

ISSUE DATE:

1930-10-01

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/183823>

RIGHT:

方曹達石の化學性質

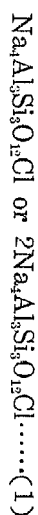
原口九萬

一、緒言

筆者は嘗て本誌(第拾卷(第四號))上に於て朝鮮產(江原道平康辰山)方曹達石(Sodalite)の諸性質に就いて概報したことがある。その化學分析の結果を再録すれば第一表の如くである。

第一表		
	重量百分比	分子比
SiO ₂	37.42	0.6237
Al ₂ O ₃	31.14	0.3053
Fe ₂ O ₃	Tr.	—
MgO	0.39	0.0097
CaO	0.93	0.0166
Na ₂ O	21.68	0.3497
K ₂ O	0.13	0.0014
H ₂ O+	2.46	0.1367
H ₂ O-	0.45	0.0250
Cl ₂	7.12	0.1030
SO ₃	none.	
	101.72	
O=Cl ₂	1.60	
	100.12	
比重	2.298 ± 0.001	

これより方曹達石の化學式を近似的に求めて、



で表せば方曹達石は“Sodium-aluminium-triorthosilicate”なりと云ひ得る。

従來 Aluminosilicate に關する研究はその實驗の困難なるため、化學分析に基く形式論の範疇を

出でず、随つて方曹達石の化學式に就いては種々の形式のものが提唱された。而して今日では多くの學者の研究により方曹達石の化學式は(1)の如き式で表はし得ることが一般に承認され、礦物學の教科書にはこの式が採用されるに至つた。然るに近年に至り長足の進歩も遂げた「結晶分析」の研究は方曹達石の結晶構造を明かにし、且つ NaCl の舉動をも解釋し得るに至つた。

又第一表を見るに方曹達石の成分に直接關係なき石灰・加里・苦土が含まれてゐる。是等は果して夾雜物と簡單に考へらるべきものなるか。勿論その一部分は不純物或は比重分別法によつて方曹達石と分別することの出來ぬ沸石類の混入に由るものであらうが、大部分は Ca 及び Mg 原子が Na 原子と置換された所謂類質同像混合物 (Isomorphous mixtures) の存在によるものと認めらるゝに至つた。又水分の含有量の多き理由は容易く NaCl の舉動によつて説明される。

次に方曹達石の產狀成因及び他の類似礦物との關係も亦、その化學成分を考究する上に重要な問題である。

今茲に以上の諸問題に關する諸家の論說を紹介して見る積りである。

二、方曹達石の化學式

重要造岩礦物中には Aluminosilicate に屬するものが非常に多い故、舊來多くの學者によつて、Aluminosilicate に關する研究が企てられた。而し是等の諸家の議論の大部分は唯その分析の結果を如何なる化學式に收むべきかの形式論に過ぎなかつた。方曹達石に對しても種々の化學式が與へられたが、最近に至り「結晶分析」によつて、その構造が判明し、舊來の諸說に一燈火を與へた觀が

ある。以下歴史的に方曹達石の化學式に就いて概説して見よう。

C. Doelter の「Hunzbuch der Mineralchemie Bd II」に記載された古典的なものを挙げれば次の如くである。

1 C. Rammelsberg; $(\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})\text{NaCl}$ or $3(\text{Na}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})4\text{NaCl}$.

2 E. Zambonini; $3\text{NaAlSiO}_4 \cdot 2\text{NaCl}$.

3 V. Goldschmidt; $3\frac{\text{R}_2\text{Al}_2}{\text{Si}_2}\text{O}_3 \cdot 2\text{NaCl}$

即ち NaCl を "Nebanmolekul" として置くのである。

4 A. Šafářik 及び三郎の Orthosilicic acid

$3(\text{H}_2\text{SiO}_3) \cdot \frac{1}{2} \text{O} \cdot 12\text{H} \cdot 4\text{Na} \cdot 3\text{Al} \cdot \text{Cl}$ として置換されたものが方曹達石であると説明してゐる

5 P. Groth; $\text{Na}_4(\text{Al}, \text{Cl})\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_2$

6 W. C. Brögger and H. Bäckström. $\text{Na}_4(\text{Al}, \text{Cl})\text{Al}(\text{SiO}_3)_2$

此式は石榴石 $\text{Na}_3\text{CaAl}_2(\text{SiO}_3)_2$ 型で、方曹達石と石榴石との結晶學的類似から考案されたものである。

7 F. W. Clarke; $2\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{NaCl}$.

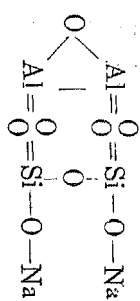
8 St. J. Thugutt; $3\text{Na}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{NaCl}$.

St. J. Thugutt, J. Morozewicz, J. Lemberg, K. Haushofer は方曹達石は霞石三分子に NaCl が

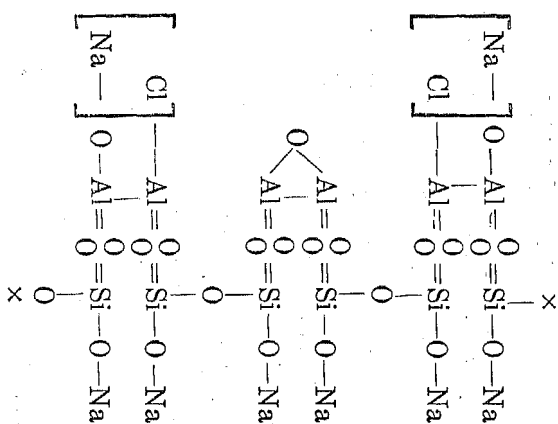
結合したものと考えてゐる。

(A) Haushofer: $\text{Si}_7\text{Al}_6\text{Na}_8\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ 説

氏は霞石の構造式を



と考へ、方曹達石に對し次の如き構造式を與へた。



此の構造式より括弧内の 2NaCl を除けば霞石三分子が残り、 NaCl が軽く $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ に結付いてゐることが容易に理解される。

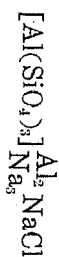
以上の諸家の方曹達石の化學式中で



は正しく、且つ NaCl は霞石分子と軽く結合してゐるとの考察は今日に至るも渝らぬところである。

(B) Jakob 說

J. Jakob 說は最も進歩した形式論であつて、異常珪酸鹽礦物を巧みに説明した。氏は方曹達石を霞石の誘導體とし、これを次式で表はし、



霞石なる錯鹽、即ち $[\text{Al}(\text{SiO}_3)_3]_{\text{Al}_2}^{\text{Al}_2}$ の第二イオン圈に NaCl が軽く傍坐 (Anlagen) して、恰も *Paras-epidote* $[\text{SiO}_2\text{SiO}_2\text{SiO}_2]_{\text{H}_4}^{\text{Mg}_2}(\text{H}_2\text{O})_2$ に於て $2\text{H}_2\text{O}$ が Meerschauum $[\text{SiO}_2\text{SiO}_2\text{SiO}_2]_{\text{H}_4}^{\text{Mg}_2}$ 分子に傍坐してゐると同様であり、結晶水に準じて結晶 NaCl と稱すべきものと解釋した。

(C) 結晶構造論

最近 L. Pauling (Zeit. f. Kristallographie, Bd. 74, Heft. 2, 1930) は方曹達石の結晶構造を研究し、舊來化學者が主に化學反應より推究した構造式に立體的構造を與へて、その原子の配列狀態を明かにし、Jakob を初め諸家の考の誤りなさを證した。

今茲に氏の研究の結果を略説すれば次の如くである。

化學式：2NaAl₂Si₂O₇Cl

$$a_0 = 8.87 \text{ \AA}$$

$$2\text{Na in } 2a, \quad 000, \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

$$8\text{Na in } 8a, \quad uu\bar{u}, \bar{u}u\bar{u}, \bar{u}\bar{u}u, \bar{u}\bar{u}u,$$

$$\frac{1}{2} + u \quad \frac{1}{2} + u \quad \frac{1}{2} + u, \quad \frac{1}{2} + u \quad \frac{1}{2} - u \quad \frac{1}{2} - u, \quad \frac{1}{2} + u \quad \frac{1}{2} - u \quad \frac{1}{2} - u,$$

$$\frac{1}{2} - u \quad \frac{1}{2} - u \quad \frac{1}{2} + u.$$

$$6\text{Si in } 6f, \quad 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} \frac{1}{4} 0, \quad 0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4} 0 \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} \frac{3}{4} 0.$$

$$6\text{Al in } 6g, \quad \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4} \frac{1}{2} 0, \quad 0 \frac{1}{4} \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4} \frac{1}{2} 0, \quad 0 \frac{3}{4} \frac{1}{2}.$$

$$24 \text{ O in } x, y, z, \quad xy\bar{z}, \bar{x}y\bar{z}, \bar{x}\bar{y}z, \bar{x}\bar{y}\bar{z}, \quad zxy, \bar{z}xy, \bar{z}\bar{x}y, z\bar{x}\bar{y},$$

$$yzx, \bar{y}\bar{z}x, y\bar{z}\bar{x}, \bar{y}z\bar{x}.$$

$$\frac{1}{2} + y \quad \frac{1}{2} + x \quad \frac{1}{2} + z, \quad \frac{1}{2} - y \quad \frac{1}{2} + x \quad \frac{1}{2} - z,$$

$$\frac{1}{2} + y \quad \frac{1}{2} - x \quad \frac{1}{2} - z, \quad \frac{1}{2} - y \quad \frac{1}{2} - x \quad \frac{1}{2} + z,$$

$$\begin{array}{ccccccc} \frac{1}{2} + y & \frac{1}{2} + x & \frac{1}{2} + y & \frac{1}{2} + x & \frac{1}{2} - z & \frac{1}{2} - y, \\ \frac{1}{2} - x & \frac{1}{2} - z & \frac{1}{2} + y, & \frac{1}{2} - x & \frac{1}{2} + z & \frac{1}{2} - y. \end{array}$$

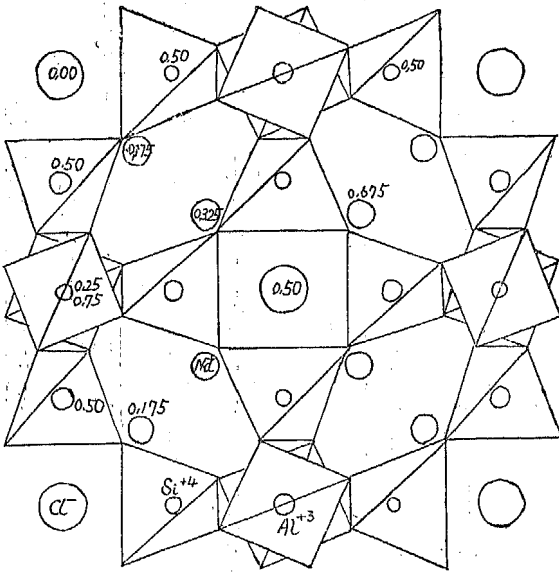
但し $u=0.175$, $x=0.135$

$y=0.440$ $z=0.150$

此の關係を理會し易くするため、晶内の各原子を(○○○)面上に投射すれば、第一圖の如くである。

此圖を見るに、Si⁴⁺及びAl³⁺イオンは正四面體の略中央に位しその四隅の頂點にはO²⁻イオンが配置されてゐる(但し、兩四面體の大きさに差違があり、前者はSi-O=1.60Å, O-O=2.65Å。

第一圖



方曹達石の結晶構造を(001)面に投射したるもの。Cl⁻, Na⁺, Al³⁺, Si⁴⁺をその順序の大きさの圓にて示し、その側に附した數字はそのイオンのZ坐標の値である。珪素イオン及び鋁素イオンの四面體の各隅には酸素イオンが存在してゐるものとす。

後者はAl-O=1.74Å, O-O=2.8 Åである。Na⁺イオンは四個の陰イオンを以て圍まれ、一個の

Cl イオンとは 2.70\AA , 三個の O イオンとは 2.35\AA の距離に在る。

又この構造は静電氣的原子價法則をもよく満足する。即ち Si^{+4} , Al^{+3} 及び Na^{+} の價標力 (Bond strength) は各陽イオンが配位數 (Coordination number) 4 なる故、夫々 $1, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ である。各 O イオンは $1\text{Si}^{+4}, 1\text{Al}^{+3}, 1\text{Na}^{+}$ と相接し、 $\sum \text{Si} = 2$, 又 Cl イオンは 4Na^{+} と相接し、 $\sum \text{Si} = 1$ であつて、原子價とよく一致してゐる。

方曹達石の結晶構造に於て、強く荷電された陽イオン Si^{+4} と Al^{+3} イオンとの間の結合力は、非常に強大なものであつて、相互に連結した四面體は、 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8$ の成分を有し、その構造を決定する上に重要な部分を成してゐる。その空間格子内には猶ほ他の Na イオン及び Cl イオンを以て充てるべき餘地があり、その結合力は前者に比すれば遙かに弱し。

此の事實は Jakob の主張する如く NaCl が霞石の外圍化合物 [Exo-verbinding] として傍坐してゐることを立證するものである。

三、方曹達石中に於ける NaCl の舉動

方曹達石中に於ける NaCl の舉動に就ては、既に V. Goldschmidt は霞石の Nebenmolekül なりと考へ、K. Haushofer, St. J. Thugutt, J. Morozewicz, J. Lemberg は 2NaCl が霞石三分子に軽く結合してゐるものと説明し、J. Jakob は結晶水に准じて結晶 NaCl と解釋した。更に L. Pauling の研究により Na イオン及び Cl イオンの晶内配列狀態が明かにされた。NaCl は種々の實驗によつて方曹達石分子より取除くことが可能であつて、この事實は Jakob 説の確證となる。

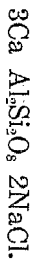
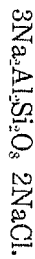
又 2NaCl が 2CaCl_2 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , 2CaSO_4 に置換せられるものとあつて、Sodolith-gruppe に屬する方曹達石、黝方石、藍方石は、類質同像混合物である。此の事實は既に合成的並に岩石學的に承認されてゐるところである。

四、加里、石灰の存在

緒言に於て述べた如く、加里・石灰の存在は不純物或は沸石類として混在するによるものであらうが全部をかゝるものとは考へ難い。通常方曹達石の化學分析の結果を見るに、



の加里及び石灰を含有してゐる。これは Leo. H. Borgström の考へる如く方曹達石は全く純粹なものは稀で、その Na 原子は Ca 及び K 原子とその原子間に於て互に置換され次の如き三種の類質同像混合物であると考える方が至當である。



又方曹達石の成分中に SO_3 が含まれてゐることがあるが、之は藍方石分子の存在を意味するものである。

五、水分の含有量の多きこと

方曹達石の分析結果を見るに、多量の水分を含んでゐることが注意される。水分の多きに準じて

曹達及び鹽素の含有量は常に理論値より減少してゐる。此の事實も亦 NaCl が比較的容易にその分子内より取除かるることを示すものである。

六、他の造岩礦物との成因關係

方曹達石は曹達分に富んだ岩漿より生成され、多くの場合霞石閃長岩中に産す。方曹達石は霞石及灰霞石と共産すること多い。この場合には方曹達石は霞石より誘導され、灰霞石は方曹達石の變化物である。又方曹達石の生成に際して母岩漿が鑛素 (Mineralizer) に富んでゐることはその成因を考察する上に於て重要な問題である。

七、結 語

以上述べ來つたところによつて、方曹達石の化學性質は大いに明かになつたが、未だ之を十分に検討するには猶その合成的反應及び岩石學的研究に不足を感ずるものである。而し將來益々此の方面の興味ある研究が発見され、前述の諸説が一層確認さるゝに至ることと信ずる。